

Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rights reserved.

4/5/2

016059144      \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2004-216995/200421

XRAM Acc No: C04-085831

Composite material with biodegradability, comprises  
biodegradable thermoplastic resin and cellulosic vegetable fiber

Patent Assignee: UNIV CHIBA KOGYO (UYCH-N)

Number of Countries: 001    Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001335710	A	20011204	JP 2000155718	A	20000526	200421 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2000155718 A 20000526

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001335710	A		8	C08L-101/16	

Abstract (Basic): JP 2001335710 A

NOVELTY - The composite material comprises 100 weight parts of biodegradable thermoplastic resin and 1-100 wt.pts. of cellulosic vegetable fiber. The fiber comprises manila hemp, sisal hemp or New Zealand hemp. The mixture of resin and fiber is compression-molded at 100-300degreesC, to obtain the material.

USE - As biodegradable composite material.

ADVANTAGE - The fiber-reinforced composite material has excellent biodegradability.

pp; 8 DwgNo 1/1

Title Terms: COMPOSITE; MATERIAL; BIODEGRADABLE; COMPRISE; BIODEGRADABLE; THERMOPLASTIC; RESIN; CELLULOSIC; VEGETABLE

Derwent Class: A32; A60

International Patent Class (Main): C08L-101/16

International Patent Class (Additional): C08L-001/02; C08L-067/02

File Segment: CPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-335710 ✓

(P2001-335710A)

(43) 公開日 平成13年12月4日 (2001.12.4) ✓

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト (参考)
C 0 8 L 101/16	Z B P	C 0 8 L 101/16	4 J 0 0 2
1/02		1/02	
67/02		67/02	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-155718(P2000-155718)

(22) 出願日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(71) 出願人 598163064

学校法人千葉工科大学

千葉県習志野市津田沼2-17-1

(72) 発明者 武石 洋征

千葉県千葉市花見川区柏井町1525-91

(72) 発明者 柴田 充弘

茨城県筑波郡谷和原村畑の台6-6-6

(72) 発明者 四十宮 徳徳

千葉県船橋市前貝塚町270-27

(74) 代理人 100101719

弁理士 野口 恭弘 (外1名)

Fターム(参考) 4J002 AB01X CF03W CF18W CF19W

FA04X FD01X

(54) 【発明の名称】 複合材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 生分解性を有する、繊維強化複合材料及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 生分解性熱可塑性樹脂100質量部、及び、マニラ麻、サイザル麻、又は、ニュージーランド麻より選ばれた植物セルロース繊維1ないし100質量部よりなることを特徴とする複合材料、及び、生分解性熱可塑性樹脂100質量部及びマニラ麻、サイザル麻、又は、ニュージーランド麻より選ばれた植物セルロース繊維5ないし100質量部を混合した後、100℃ないし300℃の温度で圧縮成形することを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 生分解性熱可塑性樹脂 100 質量部、及び、マニラ麻、サイザル麻、又は、ニュージーランド麻より選ばれた植物セルロース繊維 1 ないし 100 質量部よりなることを特徴とする複合材料。

【請求項 2】 生分解性熱可塑性樹脂が、脂肪族ポリエステル樹脂である請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 3】 脂肪族ポリエステルが、ポリブチレンサクシネート又はポリブチレンサクシネート・アジペートである請求項 1 又は 2 に記載の複合材料。

【請求項 4】 生分解性熱可塑性樹脂 100 質量部及びマニラ麻、サイザル麻、又は、ニュージーランド麻より選ばれた植物セルロース繊維 5 ないし 100 質量部を混合した後、100℃ないし 300℃の温度で圧縮成形することを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 5】 マニラ麻、サイザル麻、又はニュージーランド麻より選ばれた植物セルロース繊維を平均長 1～10mm にカッティングする工程、脂肪族ポリエステル、ポリ乳酸若しくはこれらのブレンド樹脂より選ばれた生分解性熱可塑性樹脂 100 質量部及びカッティングされた該植物セルロース繊維 1 ないし 50 質量部を 140～200℃で熔融混合する混練工程、及び、該混練工程で得られた混合物を射出成形する工程を含むことを特徴とする複合材料の製造方法。

【請求項 6】 植物セルロース繊維を表面処理する工程を含む請求項 4 又は 5 記載の複合材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、繊維強化複合材料に関し、さらに詳しくは、繊維により強化された、生分解性を有する複合材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から広く繊維強化複合材料が用いられている。これらの複合材料は、ガラス繊維又は炭素繊維が強化繊維として使用され、石油化学に由来する高分子物質が結合材として使用されている。これらの繊維強化複合材料は、焼却又は埋め立て等により廃棄されるが、埋め立てても半永久的に腐らないために、環境汚染をもたらすという課題を有している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の課題を解決しようとしてなされたものである。すなわち本発明が解決しようとする課題は、生分解性を有する、繊維強化複合材料及びその製造方法を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記の諸課題は、以下の手段により解決された。

(1) 生分解性熱可塑性樹脂 100 質量部、及び、マニラ麻、サイザル麻、又は、ニュージーランド麻より選ばれた植物セルロース繊維 1 ないし 100 質量部よりなる

ことを特徴とする複合材料。

(2) 生分解性熱可塑性樹脂が、脂肪族ポリエステル樹脂である (1) に記載の複合材料。ここで、脂肪族ポリエステル樹脂は 2 種以上の樹脂のブレンドであっても良い。

(3) 脂肪族ポリエステルが、ポリブチレンサクシネート又はポリブチレンサクシネート・アジペートである (1) 又は (2) に記載の複合材料。

(4) 生分解性熱可塑性樹脂 100 質量部及びマニラ麻、サイザル麻、又は、ニュージーランド麻より選ばれた植物セルロース繊維 5 ないし 100 質量部を混合した後、100℃ないし 300℃の温度で圧縮成形することを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。

(5) マニラ麻、サイザル麻、又はニュージーランド麻より選ばれた植物セルロース繊維を平均長 1～10mm にカッティングする工程、脂肪族ポリエステル、ポリ乳酸若しくはこれらのブレンド樹脂より選ばれた生分解性熱可塑性樹脂 100 質量部及びカッティングされた該植物セルロース繊維 1 ないし 50 質量部を 140～200℃で熔融混合する混練工程、及び、該混練工程で得られた混合物を射出成形する工程を含むことを特徴とする複合材料の製造方法。

(6) 植物セルロース繊維を表面処理する工程を含む (4) 又は (5) 記載の複合材料の製造方法。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の複合材料は、特定の植物セルロース繊維と生分解性熱可塑性樹脂を必須成分とする。本発明の一実施形態においては、繊維性主材料としての植物セルロース繊維に対して結合材として生分解性熱可塑性樹脂を組み合わせた複合材料である。又、本発明の他の一つの実施形態においては、主材料である生分解性熱可塑性樹脂に対してこれを強化する特定の植物セルロース繊維を組み合わせた複合材料である。

【0006】 本発明のセルロース繊維は、平均直径が 0.1mm 以上である植物セルロース繊維であり、好ましくは麻類 (hemp) の繊維である。麻繊維は、軟質 (靱皮) 繊維 (大麻、亜麻、黄麻、ラミー等) と硬質 (葉鞘又は葉脈) 繊維に大別される。本発明には、混練時の生分解性樹脂との分散均一性及び得られる補強効果の観点から、硬質の麻繊維が好ましく使用される。すなわち、本発明においては、硬質の麻繊維の方が、軟質の麻繊維よりも、生分解性樹脂と均一に混練でき、又、得られる複合材料においても、優れた補強効果を与える。この硬質の麻繊維の具体例としてはマニラ麻、サイザル麻、ニュージーランド麻が挙げられる。本発明に好ましく使用される硬質の麻繊維は繊維 (束条) 長が 40cm 以上であり、マニラ麻、サイザル麻、及び、ニュージーランド麻の繊維 (束条) 長は、それぞれ、100～300cm、80～200cm、40～100cm である。な

## 3

お、本発明において、「サイザル麻」はヘネケン麻をも含むものとする。

【0007】本発明の複合材料においては、必要に応じて、これらの麻繊維を短くカッティングして生分解性樹脂と混合又は混練した後、成形することが好ましい。カッティング後の繊維長は、1～300mmであり、好ましくは3～10mmである。ここで繊維長は、数平均繊維長を意味する。繊維長の分布は狭い方が好ましい。射出成形の場合には、流動性を確保するために、後者の比較的短い麻繊維を用いる方が好ましい。圧縮成形においては、上限が300mm又はこれよりも長い、より広い範囲の長さを有する麻繊維を使用することができる。本発明に好ましく使用される硬質の麻繊維は繊維（束条）の幅（平均直径）が0.1mm以上である。サイザル麻の直径は0.06～0.38mmであり、その平均直径は0.15mmである。マニラ麻の直径は、0.2～1.0mmの範囲に及ぶ。

【0008】本発明の生分解性可塑性樹脂としては、脂肪族ポリエステル（ポリ乳酸を含む。）、天然原料を化学的に変成した特定の生分解性熱可塑性樹脂、微生物生産プラスチック、合成プラスチック及び水溶性ポリマーが典型的な樹脂であるが、これらに限定されるものではない。本発明の生分解性熱可塑性樹脂としては、脂肪族ポリエステル（ポリ乳酸を含む。）又は2種以上の脂肪族ポリエステルのブレンドが好ましく使用される。

【0009】本発明において、「脂肪族ポリエステル」とは、分子内のすべての炭素原子が一系列の鎖状につながり、分子内の炭素原子は枝分かれ構造を有しても良いが、環式構造を含まないポリエステルをいう。脂肪族ポリエステルは、工業的な規模で生産されており、本発明の実施のために容易に入手できる。脂肪族ポリエステルの典型例としては、重縮合法による昭和高分子(株)のビオノーレ、開環重合法によるポリカプロラクトン（PCL）、ポリ乳酸（PLA）、及び、発酵法によるポリヒドロキシブチレート／ヴァリレート共重合体（PHB/V）、が挙げられる。

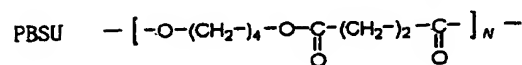
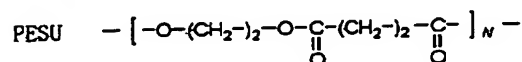
【0010】ビオノーレは、主としてグリコールと脂肪族ジカルボン酸とから構成されており、融点が90～120℃とポリエチレン並みの高さを有するポリエステルである。ビオノーレの品種としては、Polyethylene succinate系（PESU系、#6000シリーズ）、Polybutylene succinate系（PBSU系、#10000シリーズ）及びPBSUとアジピン酸のような他のモノマーの共重合体系（#2000及び#3000シリーズ）などがある。共重合ポリエステルは、成形加工性に優れているために本発明に好ましく使用される。

【0011】

【化1】

## 4

脂肪族系ポリエステル「ビオノーレ」の代表例

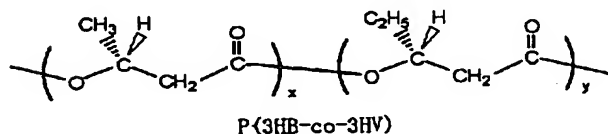
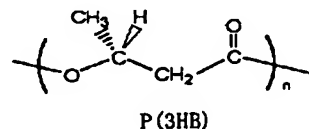


【0012】ポリ乳酸は、人工的に合成され、例えば(株)島津製作所のラクティーが挙げられる。ラクティーは融点が170℃以上であり、脂肪族ポリエステルの中では融点の高い、結晶性熱可塑性高分子である。ポリ乳酸は、本発明の生分解性熱可塑性樹脂として単独で使用するよりは、他の脂肪族ポリエステルとのブレンドとして使用の方が好ましい。

【0013】天然原料を化学的に変成した特定の生分解性熱可塑性樹脂の例としては、セルロースアセテートが挙げられる。アセテート置換度が、2.5以下のセルロースアセテートは本発明の生分解性熱可塑性樹脂として用いることができる。このセルロースアセテートを使用する場合には可塑剤を併用しても良い。

【0014】微生物生産プラスチックとしては、微生物ポリエステル、微生物多糖及び微生物ポリアミノ酸が代表的であり、微生物ポリエステルが本発明に好ましい。微生物ポリエステルの例としては、ポリ〔（R）-3-ヒドロキシブチレート（P（3HB））〕が挙げられる。微生物共重合ポリエステル、例えば3-ヒドロキシブチレートと3-ヒドロキシバチレートの共重合体、P（3HB-co-3HV）等は、単量体組成に依存してその物性は幅広く変化させることができるので、共重合ポリエステルの方が本発明に好ましく使用できる。

【化2】



【0015】本発明の生分解性熱可塑性樹脂として、特定の変性した合成プラスチックも使用することができる。これらの変性した合成プラスチックとしては、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）、（P（3HA））、生分解性を付与したメタクリル酸エステル樹脂、その他生分解性コポリマー等が挙げられる。

【0016】生分解性を付与したメタクリル酸エステル樹脂の例としては、ビリジニウム基を導入したポリメタクリル酸メチルがある。生分解性コポリマーには、コポリエステル、コポリエステルエーテル、コポリエステルカーボネイト、コポリエステルアミドがある。

【0017】水溶性ポリマーの代表的なものとして、ポリエーテル、ポリビニルアルコール、ポリリンゴ酸が挙げられる。ポリエーテルは、 $\text{HO}(\text{R}-\text{O})_n\text{H}$  ( $n$ 、重合度)の基本構造を有するポリマーで、ポリエチレングリコール (PEG、 $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2$ )、ポリプロピレングリコール (PPG、 $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ )、ポリテトラメチレングリコール (PTMG、 $\text{R}=(\text{CH}_2)_4$ )、ポリ(1,2-ブチレングリコール) (PBG、 $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5\text{CHCH}_2$ )などが工業的に生産されている。

【0018】ポリビニルアルコールも、全世界で約50万 10 トンの規模で生産されている。ポリリンゴ酸は側鎖にカ

ルボキシ基をもつポリラクチド類である。上記に記載した生分解性熱可塑性樹脂については、生分解性プラスチック研究会編、編者代表土肥義治、「生分解性プラスチックハンドブック」、株式会社エヌ・ティー・エス、1995年5月26日初版第1刷発行、に詳細に記載されている。

【0019】本発明に使用できる生分解性熱可塑性樹脂の種類とその製造メーカーを列挙するが、これらに限定されるものではない。

【0020】

【表1】

化学構造	製造企業	商品名
天然原料から得られる生分解性熱可塑性樹脂		
ポリ乳酸 (PLA)	Cargill Dow Polymers	EcoPLA
	三井化学	LACEA (レイシア)
	島津製作所	Lacty (ラクティ)
セルロースアセテート (CA)	Mazzuchelli ダイセル化学工業	Bioceta Celgreen (セルグリーン CA)
石油化学原料から得られる生分解性熱可塑性樹脂		
ポリカプロラクトン (PCL)	Union Carbide Corp.	Tone
ポリブチレンサクシネート (PBS)	昭和高分子	Bionolle #1000 (ビオノーレ #1000)
ポリブチレンサクシネート・アジベート (PBSA)	昭和高分子	Bionolle (ビオノーレ #3000 シリーズ)
ポリエチレンサクシネート (PES)	日本触媒	Lunale (ルナーレ SE)
ポリエステルアミド	Bayer	BAK
コポリエステル	BASF	Ecoflex
ポリエステルカーボネート (PEC)	三菱ガス化学	
修飾 PET	Du Pont	BioMax

【0021】本発明の複合材料は、生分解性熱可塑性樹脂100質量部に対して、特定の麻繊維を1ないし200質量部、好ましくは、1ないし100質量部、更に好ましくは5ないし100質量部を併用する。本発明の複合材料の製造方法においては、成形方法により好ましい併用割合が異なる。本発明の複合材料を圧縮成形する場合には、生分解性熱可塑性樹脂100質量部に対して、本発明の麻繊維5ないし100質量部を混合使用することができ、射出成形する場合には、混合物の流動性を確保するために1ないし50質量部を熔融混練して使用することが好ましい。

【0022】(植物セルロース繊維の表面処理) 本発明の麻繊維には、表面処理を施して、生分解性熱可塑性樹脂との親和性を改善することができる。表面処理を施さない麻繊維を使用しても十分な補強効果が得られること

が多いが、麻繊維と生分解性熱可塑性樹脂との親和性が不足の場合、又は、一層高い補強効果を得たい場合には表面処理を施す方が好ましい。この表面処理は、プラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理と、水酸化アルカリやカップリング剤を使用する化学的表面処理に分類できる。化学的表面処理のみ、または物理的表面処理と化学的表面処理の組み合わせで実施することが好ましい。水酸化アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。カップリング剤としては、オルガノアルコキシメタル化合物(例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤)が好ましく用いられる。好ましいシランカップリング剤を、下記式(Ia)および(Ib)で示す。

【0023】

【化3】

7



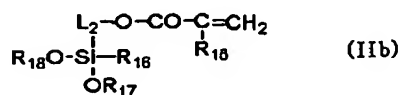
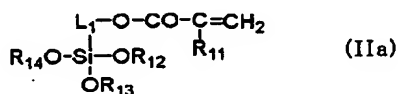
【0024】式中、 $R_1$ 、 $R_5$  および  $R_6$  は、それぞれ独立に、炭素原子数が1ないし10のアルキル基、炭素原子数が6ないし10のアリール基、炭素原子数が2ないし10のアルケニル基、炭素原子数が2ないし10のアルキニル基または炭素原子数が7ないし10のアラルキル基であり、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は、それぞれ独立に、炭素原子数が1ないし6のアルキル基または炭素原子数が2ないし6のアシル基である。式

(Ia) および式 (Ib) において、 $R_1$ 、 $R_5$  および  $R_6$  は、アルキル基、アリール基、アルケニル基またはアラルキル基であることが好ましく、アルキル基、アリール基またはアルケニル基であることがさらに好ましく、アルキル基またはアルケニル基であることが最も好ましい。アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基およびアラルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、グリシジル基、グリシジロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシルオキシ基（例、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ）、メルカプト、アミノ、カルボキシ基、シアノ、イソシアナトおよびアルケニルスルホニル基（例、ビニルスルホニル）が含まれる。

【0025】式 (Ia) および式 (Ib) において、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は、アルキル基であることが好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルコキシ基が含まれる。シランカップリング剤は、分子内に二重結合を有し、その二重結合の反応によりポリマーと結合させることが好ましい。二重結合は、式 (Ia) と式 (Ib) の  $R_1$ 、 $R_5$  または  $R_6$  の置換基中に存在していることが好ましい。特に好ましいシランカップリング剤を、下記式 (IIa) および (IIb) で示す。

【0026】

【化4】



8

【0027】式中、 $R_{11}$  および  $R_{15}$  は、それぞれ独立に、水素原子またはメチルであり、 $R_{16}$  は、炭素原子数が1ないし10のアルキル基、炭素原子数が6ないし10のアリール基、炭素原子数が2ないし10のアルケニル基、炭素原子数が2ないし10のアルキニル基または炭素原子数が7ないし10のアラルキル基であり、

$R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{17}$  および  $R_{18}$  は、それぞれ独立に、炭素原子数が1ないし6のアルキル基または炭素原子数が2ないし6のアシル基であり、 $L_1$  および  $L_2$  は二価の連結基である。式 (IIb) において、 $R_{16}$  は、式 (Ia) および式 (Ib) の  $R_1$ 、 $R_5$  および  $R_6$  と同様の定義を有する。式 (IIa) 式 (IIb) において、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{17}$  および  $R_{18}$  は、式 (Ia) および式 (Ib) の  $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_7$  および  $R_8$  と同様の定義を有する。式 (IIa) 式 (IIb) において、 $L_1$  および  $L_2$  は、アルキレン基であることが好ましく、炭素原子数が1ないし10のアルキレン基であることがさらに好ましく、炭素原子数が1ないし6のアルキレン基であることが最も好ましい。

【0028】式 (Ia) で示されるシランカップリング剤の例には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、および  $\beta$ -シアノエチルトリエトキシシランが含まれる。

【0029】式 (Ib) で示されるシランカップリング剤の例には、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロピルフェニルジエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシランおよびメチルビニルジエトキシシランが含まれる。2種類以上のカップリング剤を併用してもよい。

【0030】水酸化アルカリによる表面処理は、水酸化アルカリの水溶液に麻繊維を加え、室温から60℃までの温度で、数時間から数日間浸せきすることにより実施できる。

50 【0031】カップリング剤による麻繊維の表面処理

は、水性有機溶剤のカップリング剤溶液に麻繊維を加え、室温から60℃までの温度で、数時間から10日間浸せきすることにより実施できる。表面処理反応を促進するため、無機酸（例、硫酸、塩酸、硝酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、オルトケイ酸、リン酸、炭酸）、有機酸（例、酢酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、フェノール、ポリグルタミン酸）、またはこれらの塩（例、金属塩、アンモニウム塩）を、さらに添加してもよい。表面処理を施した後、麻繊維を水洗し、空气中で乾燥する。又、生分解性熱可塑性樹脂と混合又は混練する前に、植物セルロース繊維も熱可塑性樹脂も乾燥することが好ましい。乾燥温度は、30～300℃、好ましくは80～150℃、乾燥時間は0.1～30時間、好ましくは0.3～5時間である。

【0032】本発明の麻繊維と熱可塑性樹脂とを混練するための方法・装置は、特に限定されない。例えば、ロール、バンバリーミキサ、ニーダー、単軸混練機、2軸混練機等によって、混練することができる。

【0033】本発明の麻繊維と生分解性熱可塑性樹脂とを混合した後、成形加工して本発明の複合材料を製造することができる。成形加工のためには、各種の方法が採用でき、圧縮成形、押出成形、吹き込み成形、カレンダー成形などが代表的である。本発明の複合材料の製造方法としては、射出成形、圧縮成形が好ましく用いられ、射出成形が特に好ましく用いられる。成形加工法の詳細及び加工に使用する機械等については、例えば、廣恵章利／本吉正信著、「プラスチック成形加工入門」、第2版（日刊工業新聞社）1995年発行、財団法人高分子学会編、「プラスチック加工技術ハンドブック」、初版（日刊工業新聞社）1995年発行、などに記載されている。

【0034】射出成形の一実施態様を挙げると、麻繊維と生分解性熱可塑性樹脂とを熔融混練して得られた混合物を90℃で5時間減圧乾燥した後ツバコー（株）製の小型射出成型器（リトルエースI型）を用いて、シリンダー温度140℃、金型温度80℃で射出成形する。後述の実施例に用いたダンベル試験片はこの方法で成型したものである。

【0035】本発明の複合材料は圧縮成形することができる。すかわち、雌、雄型で構成される金型に本発明の麻繊維及び生分解性熱可塑性樹脂の混合物を仕込んで、加熱、加圧して成形することができる。また、圧縮成形法と射出成形法の間中に位置するトランスファー成形も本発明の複合材料の成形に使用することができる。

【0036】本発明の複合材料において、植物セルロース繊維と生分解性熱可塑性樹脂とを予め中間成形して、プリプレグとしても良い。一実施態様としては、本発明の麻繊維をシート状に配列するか、又は、麻組み物、麻織物とし、次いで、これらに本発明の樹脂溶液を含浸し、指触乾燥状態にしたプリプレグとした後に、このプ

リプレグを複数枚積層して加熱加圧して一体化する成形法が挙げられる。

【0037】本発明の複合材料は、必要に応じて、本発明の目的を損なわない限りの範囲で、更に各種の添加剤を含有せしめることができる。例えば、色素（顔料及び染料）、デンプンなどの生分解促進剤、離型剤、カオリン粘度などの各種フィラーなどである。これらの添加量は、セルロース繊維と生分解性熱可塑性樹脂との合計の10%以下である。本発明の複合材料は、寸度安定性に優れるので、一次の成形加工した後、表面機能性付与、接合、印刷、塗装、機械加工等の二次加工を行うことができる。

【0038】本発明の複合材料は、工業材料分野に広く用いることができる。特に電気機器に用いて防湿及び耐衝撃性に優れる。又、家電製品、事務機器、玩具、文具、日用雑貨品、スポーツ用品、建築資材・部品に使用することができる。又、搬送機械、とりわけ、自動車などの車両部品、特に自動車内装部品の芯材の製造に使用することもできる。以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0039】

##### 【実施例】実施例1

生分解性熱可塑性樹脂である脂肪族ポリエステルに属するポリブチレンサクシネート（昭和高分子（株）製ビオノーレ#1020）を結合材として使用し、龍舌蘭（*Agave americana*）繊維であるサイザル麻を繊維材料とする複合材料（試料1-1～3-1～5）を製造した。このサイザル麻300質量部を平均長が5mmになるように裁断した後、3等分して、各100質量部にそれぞれ以下の3種類の表面処理を施した。

（表面処理1）2.0質量%の水酸化ナトリウム水溶液中にサイザル麻100質量部を室温（25℃）で2時間浸せきした後、水洗し、空气中で乾燥した。

（表面処理2）シランカップリング剤であるアミノプロピルトリメトキシシランの0.3質量%水性エチルアルコール（水とエタノールの4：6容量部混合液）溶液を調製した。別のサイザル麻100質量部を室温においてこの表面処理液に2時間浸せきした後、水洗し、空气中で乾燥した。

（表面処理3）別のシランカップリング剤であるグリシジルオキシプロピルトリメトキシシランの0.3質量%水性エチルアルコール（水とエタノールの4：6容量部混合液）溶液を調製した。別のサイザル麻100質量部を室温においてこの表面処理液に2時間浸せきした後、水洗し、空气中で乾燥した。

【0040】ビオノーレ#1020は混練前に90℃で5時間乾燥した。3種類の表面処理のいずれかを施したサイザル麻も混練前に120℃で5時間乾燥した。ビオノーレ#1020の100質量部に対して上記の表面処理を施したサイザル麻を、0、5、10、15又は20



質量部混合し、(株)東洋精機製作所製の二軸混練機(ラボプラストミル)を用いて、140℃で50rpmの回転下に5分間混練した。

【0041】熔融混練して得られた試料を90℃で5時間乾燥した後、ツバコー(株)製の小型射出成型器(リトルエースI型)を用いて、シリンダー温度140℃、金型温度80℃の条件で、ダンベル型試験片等各種の形状に射出成形して良好な外観を有し、かつ機械的強度に優れた成型品を得た。

	曲げ強度(MPa)	曲げ弾性率(GPa)
ビオノーレ単独(比較)	39	0.65
ビオノーレ/大麻90:10	42	0.9
ビオノーレ/サイザル麻90:10	54	1.2

以上の結果から、ビオノーレ#1020単独に比較して大麻又はサイザル麻による強化効果が顕著である。又、硬質の麻繊維であるサイザル麻により得られる補強効果の方が、軟質の麻繊維である大麻による補強効果よりも大きいことが解る。

#### 【0043】実施例3

実施例1においてサイザル麻に表面処理を施さない外は全く同様にして成形した試料について曲げ強度と曲げ弾性率を測定した。その結果、表面処理を施したサイザル麻を用いて得られた試料の方が、表面処理を施さないサイザル麻を用いて得られた試料よりも良好な補強結果が得られることが判明した。

#### 【0044】実施例4

実施例1において、ビオノーレ#1020に代えて、ポ

サイザル麻の繊維長(mm)	3	5	7
曲げ強度(MPa)	43	54	45
曲げ弾性率(GPa)	1.0	1.2	1.0

この3種の試料の中では繊維長5mmのサイザル麻を使用した場合に最大の強度を示した。

#### 【0046】実施例6

実施例1においてサイザル麻を用いる代わりにマニラ麻を用いた試料についても同様な補強効果が得られた。

#### 【0047】実施例7

実施例1と同様にして、本発明の試料及び比較試料を製造し、この試料片を用いて各種の測定を実施した。

土壌埋没期間(ヶ月)	0	1	6	12
曲げ強度(MPa)	43	41	35	22
曲げ弾性率(GPa)	1.0	0.9	0.7	0.5
重量減少(%)	0	0.2	3.5	9.8

(比較試料) ビオノーレ#1020/炭素繊維(繊維長3mm)の質量比が90:10であるダンベル試験片を

#### 【0042】実施例2

表面処理を施していない大麻又はサイザル麻を、いずれも、それらの繊維長が5mmになるように裁断した後ビオノーレ#1020と混練する以外は、実施例1と全く同様にして射出成形し、3種類の試験片を得た。これらの試験片についての曲げ強度と曲げ弾性率の比較結果を表2に示す。

【表2】

リカプロラクトン(ダイセル化学工業(株)製セルグリーンP-H)を使用し、混練前に40℃で5時間乾燥した以外は全く同様にして、3種類の表面処理を施したサイザル麻(繊維長5mm)を用いて、ポリカプロラクトン/サイザル麻90:10の組成の複合材料を製造した。曲げ試験を行った結果、ポリカプロラクトン単独の試料に比較して、大麻又はサイザル麻を用いた試料の場合には補強効果が得られ、特にサイザル麻を用いた場合の補強効果が顕著であった。

#### 【0045】実施例5

実施例2において、サイザル麻の繊維長が3, 5, 7mmと異なる以外は全く同様にして、3種類の試料片を作成した。比較結果を表3に示す。

【表3】

サイザル麻の繊維長(mm)	3	5	7
曲げ強度(MPa)	43	54	45
曲げ弾性率(GPa)	1.0	1.2	1.0

(本発明の試料) ビオノーレ#1020/サイザル麻繊維(繊維長3mm)の質量比が90:10であるダンベル試験片を園芸用腐葉土の中に埋没させ、20~30℃、湿度50~80%の条件下で12月間経時変化をさせ、途中経時変化を含めて、曲げ試験および重量減少を測定した。結果を表4に示す。

【表4】

土壌埋没期間(ヶ月)	0	1	6	12
曲げ強度(MPa)	43	41	35	22
曲げ弾性率(GPa)	1.0	0.9	0.7	0.5
重量減少(%)	0	0.2	3.5	9.8

用いる以外は、全く同様にして、生分解試験を実施して、曲げ試験および重量減少を測定した。結果を表5に



示す。

【表 5】

土壌埋没期間 (ヶ月)	0	1	6	12
曲げ強度 (MPa)	90	90	87	82
曲げ弾性率 (GPa)	4.0	4.0	3.8	3.5
重量減少 (%)	0	0.0	1.0	3.5

## 【0048】

【発明の効果】本発明のセルロース繊維は、複合材料を繊維強化することによって、その曲げ強度及び曲げ弾性率等の機械的強度を向上せしめるのみでなく、熱可塑性

10

樹脂の生分解性を損なわず、かつ、繊維自体も生分解性を有する。このために、本発明の複合材料は、完全生分解型複合材料となり、土中にて2～3年で分解するので、使用後に埋立処理をしても環境破壊を起こさない。